



L3 ANSWER 2 OF 2 WPIDS COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1978-02817A [02] WPIDS
TI Treatment of amine in polyurethane foam decomposition solution - by heating the solution with carboxylic anhydride.
DC A25 A35 E13 E17
PA (KOKC) KOHKOKU CHEM IND CO LTD
CYC 1
PI JP 52139196 A 19771119 (197802)* <--
JP 58045973 B 19831013 (198345)
PRAI JP 1976-57078 19760518
AN 1978-02817A [02] WPIDS
AB JP 52139196 A UPAB: 19930901
An amine in a decomposition soln. of a polyurethane foam is treated by heat-reacting the soln. with carboxylic anhydride. The decomposition soln. is obtd. when waste from the prodn. of polyurethane foam for use as e.g. cushioning or adiabatic material, is decomposed by addn. of amine, etc.
Examples of the carboxylic anhydride include aliphatic carboxylic anhydrides such as acetic, maleic and propionic anhydride, and aromatic anhydrides such as phthalic and benzoic anhydride. In an example, 40 g of maleic anhydride was added to 1000 g of a decomposition soln. of polyurethane foam heated up to 110 degrees C; the mixt. was then reacted for about 1 hr. The reaction soln. was quantitatively analysed w.r.t. the amine component in the soln. by gas chromatography. The amine component was reduced to half its initial concn.

RECEIVED
JUL 10 2002
TC 1700

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—139196

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和52年(1977)11月19日
C 08 G 18/14 26(5) G 12 7133—45
B 29 C 29/00 25(5) N 0 7188—37
C 08 G 18/64 26(5) G 111 7160—45 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ポリウレタンフォーム分解液のアミン処理方法

⑮特 願 昭51—57078
⑯出 願 昭51(1976)5月18日
⑰発 明 者 広瀬哲夫
桐生市浜松町1—7—8
同 岩崎和男

太田市八重笠427—2
⑱発 明 者 内田勝美
太田市東本町54—7
同 川村健治
足利市中川町3616
⑲出 願 人 興国化学工業株式会社
東京都新宿区大京町22番地の5

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタンフォーム分解液のアミン処理方法

2. 特許請求の範囲

ポリウレタンフォーム分解液に無水カルボン酸を加熱反応させてなるポリウレタンフォーム分解液のアミン処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリウレタンフォーム層等を一般的に分解方法、例えば、加アミン分解、加アルカリ分解、エステル交換等の方法で得たポリウレタンフォームの分解液中に存在するアミンを処理する方法に関する。

本発明に用いられるポリウレタンフォームとしては、分子内にウレタン結合またはウレタン結合および尿素結合を有する重合体であり、更に詳しくは活性水素を有する化合物とポリイソシアネート化合物とからポリ付加反応により形成したウレタン結合、またはウレタン結合および尿素結合を

有する重合体であり、当該フォームは、アミド結合、イミド結合、イソシアレート環、カルボジイミド結合、ビウレット結合、アロファネート結合等を含有していても良い。

最近、クッションや断熱材として需要の多いポリウレタンフォームの生産に伴い生産工程、加工工程に於いて発生するポリウレタンフォーム屑は生産量の増加と共に膨大な量に達する。これらポリウレタンフォーム屑を有効に利用することは限られた地球上の資源を最大限に活用するとともに資源の節約につながるものである。またポリウレタンフォーム製品の価格にも影響するものである。

従来、ポリウレタンフォーム屑の利用方法として、詰物として利用する方法、接着剤により成形品を作る方法等があるが、利用範囲の狭さもあり発生するポリウレタンフォーム屑の量を処理し切れるものではなかった。

一方、ポリウレタンフォーム屑を化学的に分解回収する方法が、ポリウレタンフォーム屑の処理方法として開示されている。例えば、特公昭42—10634号公報では、ウレタン重合物 アミンに

り加熱分解する方法が記載されている(加アミン分解)。特公昭45-21079号公報では、ウレタン重合物をアミン及びアルカリ金属、アルカリ土類金属のヒドロキシ化合物により加熱分解する方法が記載されている(加アミン、加アルカリ分解)。特公昭46-20069号公報では低分子ポリオールによるエステル交換による分解方法が記載されている(エステル交換)。特開昭51-6909号公報では有機第二スズ化合物と脂肪族ポリオールとによる分解方法が記載されている。(有機金属化合物による分解)。

しかし、これらのウレタン重合体の分解方法により回収した分解液には、使用したポリイソシアネートに相当するアミン及び分解溶媒として用いたアミンを含んでいる。

ウレタン結合の分解によるアミンの生成機構は次の四となる。

- ① アルカリ及びアルカリ土類金属のヒドロキシ化合物による加水分解(例、水酸化ナトリウムの場合)

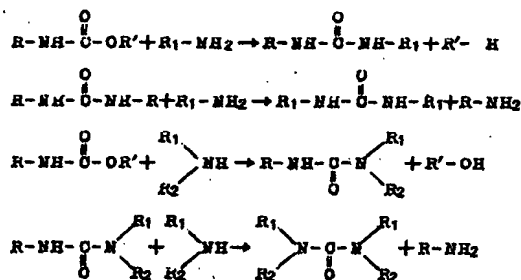


た原料物質(以下分解液という)をそのままポリウレタンフォーム製造用のポリオールの一部又は全部として使用する場合、ウレタン結合及びその他の結合の分解により生成したポリイソシアネートに相当するアミンや分解溶媒、分解触媒として用いたアミンやアルカリ性化合物が多量に分解液中に存在するため、分解液の塩基性が高くなり、分解液をそのままポリウレタンフォーム製造の際のポリオール成分として用いた場合、反応速度の調整が難しく、かつ製造したポリウレタンフォームの物性の著しい低下を伴うため実用的でなかった。分解液はフォーム製造時のポリオールおよびポリイソシアネートに相当するアミンを分離精製し、その上でポリオールのみを回収し、その上で使用しなければならず、工程の複雑、素雑のため高価になり実用的でなかった。

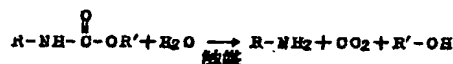
そこで、ポリウレタンフォームの分解液のアミン処理を簡便に行う方法が種々検討された。例えば、①無機酸による中和処理方法、②有機酸による中和処理方法、③イソシアネート誘導体による反応処理方法、④炭化水素による反応処理方法

特開昭52-139196(2)

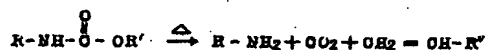
- ② 第一または第二アミンによる分解



- ③ 分解液中に含まれる水分による加水分解



- ④ 熱によるウレタン結合の配分解



等の分解反応機構がある。さらに、ウレタン重合物中の他の結合、例えば、尿素結合、アミド結合、ビウレット結合、アロファネート結合、カルボジイミド結合、イソシアヌレート環等の結合の分解もある。

しかし、これらのウレタン重合物の分解生成し

などが知られているがいずれも良好な硬質ウレタンフォームを製造するポリオールは得られなかった。無機酸による中和処理方法では塩基性の低下は期待できるが、添加した無機酸とアミンとの反応により、第4級塩を生成し、この塩は有機物との相溶性が悪く、一般的に結晶として析出することが多く、アミン処理方法としては実用的でない。有機酸による中和処理方法では、アミンとの炭素塩基反応で生じた塩は、有機溶媒との相溶性は比較的良く、塩基性も低下する。しかし、炭素塩基反応の平衡定数が小さいため期待する効果を得るには有機酸を多量に添加しなければならない。ところが多量の有機酸により分解液中のアミンを中和して生成した処理液を食んだポリオールを用いて硬質ウレタンフォームを製造するとフォームのキュアが遅くなり、良好なフォームを得ることができない。又、イソシアネート誘導体による反応処理方法の場合、イソシアネート誘導体のイソシアネート基の反応性が高いため分解液中のアミンの活性水素とポリオールの活性水素とを選択的に区別することが難しく、効果が期待できないこ

と処理により粘度の増大を伴う欠点がある。又、酸ハライドによる反応処理方法の場合、ハロゲン化水素の発生とともに、分解液中の水分により酸ハライドが加水分解される欠点がある。

本発明は、かかる欠点のないポリウレタンフォームの分解液のアミン処理方法を提供するものである。

すなわち、本発明はポリウレタンフォーム分解液に無水カルボン酸を加熱反応させてなるポリウレタンフォーム分解液のアミン処理方法に係わる。本発明によるアミン処理した分解液は硬質ウレタンフォーム製造時にポリオール成分の一部又は全部として使用することができる。

本発明に使用する無水カルボン酸としては、脂肪族無水カルボン酸、芳香族無水カルボン酸等が使用できる。脂肪族無水カルボン酸としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水マロン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸等が使用できる。芳香族無水カルボン酸としては、無水安息香酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ケイ皮酸

に含まれるアミン量を正確に定量することは、ウレタン結合、尿素結合等が完全に分解した時のみ可能であり、実際には、ポリイソシアネート化合物に相当するアミンの外に一部のウレタン結合、尿素結合等が未分解の状態に残存している高分子状の液状物質で、分子末端にアミノ基をもつものもあり、正確なアミン量を定量することは困難である。しかし、ポリイソシアネート化合物に相当するアミン及びアミンを使用して分解した分解液の場合、そのアミンを適当な分析方法、例えばガスクロマトグラフィーにて定量することにより、一応の目安をつけることができる。但し、この方法で定量されるアミン量（生成又は／及び残存アミン量）は実際に分解液中に存在するアミン量よりも一般に低いことが多い。

無水カルボン酸の添加はこの方法により定量されたアミン量に対し、等当量以下が好ましい。なぜなら、等当量を超える添加は、処理液の塩基性を下げることになるが、処理液の粘度が高くなり、更にフォーム製造の際、ポリオール成分との相溶性が悪くなり実用的でない。更に、分解液中

等が使用できる。

特開昭52-139196(3)

本発明のアミン処理方法を更に詳述する。本発明に使用するポリウレタンフォームの分解方法は加アミン分解、加アルカリ分解、エステル交換による分解、有機金属化合物による分解方法により分解して得られる分解液及びこれらの方法を応用した分解方法による分解液を用いることができる。これらの方法を応用した分解方法とは、例えば、加圧下での加水分解、高温での分解、上記各方法の組み合わせによる分解方法等である。

また、本発明に使用する分解液は、ポリウレタンフォームのウレタン結合、尿素結合等が全部分解される必要はなく、即ちウレタン結合などは多少残存していてもよいが、ポリウレタンフォームの繊維質がなく、均一な液状になつたものでよい。但し、分解液の再利用時の取扱い上の観点より出来るだけ分解を進行させて低粘度にした方がよい。

本発明における無水カルボン酸の添加量は、ポリウレタンフォームの分解方法により異なる。無水カルボン酸の添加量は、分解液中のアミンの量により決定する必要がある。然るに、分解液中

のアミン量は、塩基性度とある比例関係にあるがこの塩基性度を知る目安として分解液のpHがある。ここで、pHの測定方法は、JIS-K-1557-1970によるpH測定に準じて実施する。

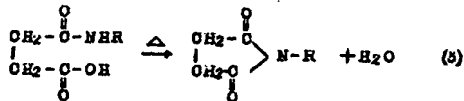
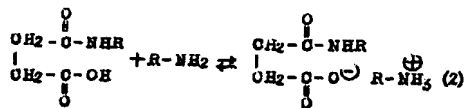
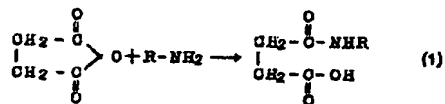
一応の目安として、分解液のpHが、上記の方法で測定してpH 8.0~13.5の場合は少なくとも0.5以上、好ましくは1.0以上下げ、又分解液のpHが2.5~8.0の場合は、少なくとも0.2以上、好ましくは0.5以上下げ、得るのに十分な量の無水カルボン酸を添加する必要がある。なお、分解液のpHが13.5以上及び2.5以下のものは、本発明での無水カルボン酸の添加による効果が期待できない。

本発明における分解液と無水カルボン酸との反応時に加熱する温度は50℃以上好ましくは80~180℃がよい。更に、低沸点無水カルボン酸は、沸点以下、また高沸点無水カルボン酸は、融点前後がより好ましい。液状無水カルボン酸の中には高沸点になると反応が必要以上に進み、イミド化反応が促進される場合がある。イミド化合物は、少量の存在は問題無いが、多量になるとポリオール成分との相溶性が悪く、結晶として析出する恐れ

があるので好ましくない。低温（50℃以下）になると反応速度が小さく、反応時間が長くなり、生産コストが高くなるので好ましくない。

本発明における無水カルボン酸とアミンとの反応に於いて、活性水素を有するアミン（第一アミン、第二アミン）が無水カルボン酸にて消費されるが、その反応機構は第一アミンを例にすると次の如くなる。

① 塩を有する無水カルボン酸、例えば無水コハク酸の場合



② 塩を有しない無水カルボン酸、例えば無水

ジ塩酸をポリウレタンフォーム用原料（ポリオール）として使用すると、フォームを製造するとき、ライズタイムを遅延させることが考えられるが、副生成物が少ないことによりフォーム製造時に触媒、例えば第三級アミン、有機スズ化合物等を用いることによりフォーム物性に何ら影響を与えなかつた。

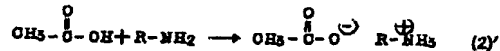
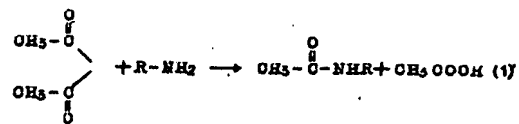
反応式(2)及び(2)'は生じたカルボン酸とアミンとが塩を作る反応である。反応式(3)はアミンが第一アミンの場合、反応がさらに進行し、脱水してイミド結合を形成する反応である。

本発明による分解液中のアミン処理方法は、無水カルボン酸の添加により分解液中のアミンを処理することにより処理液をフォーム製造時にポリオール成分の一部又は全部として使用するとき、反応時間を容易に調整でき、更に他の原料（例えば、新規に添加するポリオール、触媒剤、触媒、発泡剤、ポリイソシアネート）との相溶性をよくする。また、得られる硬質ウレタンフォームの物理的性質が良好である等の効果をもたらす。

次に、本発明を実施例により更に説明する。

特開昭52-13919(4)

酢酸の場合



なお、反応式中のRは、ポリイソシアネート残基及び分解溶媒もしくは触媒としてアミンを用いた場合、該アミン残基をさす。

反応式(1)及び(1)'は、無水カルボン酸と第一アミンとの反応で、添加無水カルボン酸と等当量のアミド化合物を生成することを示しているが、無水カルボン酸はアミノ基の活性水素原子と選択的に反応するもので、分解時に生成した及び分解に使用した。ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基の活性水素原子とは反応が遅く、実際には問題にならない。第二アミンでも同様である。但し、反応式(1)'の場合、添加無水カルボン酸に対し等当量のカルボン酸が副生する。この副生カルボン酸は分解せずにそのまま残存する状態で、このアミ

〔比較例1〕

冷却管、温度計、および攪拌棒を取り付けた2ℓの三口フラスコを温度調整可能な油浴に浸しておく。このフラスコに400ℓのジエタノールアミン、400ℓのジエチレングリコール、8ℓの水酸化ナトリウムを入れ、内容物が150～160℃になる様に温度を調整し、水酸化ナトリウムを溶解させる。この中に0.0460N（日本曹達社製、シュクロ-スペースのポリオール水酸基価：450）と粗MDI（粗製メチレンジイソシアネート）とを主原料として、フルオロカーボン発泡により製造した密度約80kg/m³の硬質ウレタンフォームのフォーム片（約5×5×5mm）を攪拌しながら徐々に添加し、全量で800ℓを溶解させる。全量添加終了後、更に約3時間熟成し取り出すと水酸基価746 pH=2.1 粘度16300^{25℃}の粘稠液体を得た。これが分解液である。この分解液をポリオールの一部として用いて硬質ウレタンフォームを製造した。分解液中の多量のアミンの存在により良好なフォームは得られなかつた。この配合及びフォームの物性は第1表に示した。

〔実施例 1〕

次に、比較例 1 に用いた装置を使い、比較例 1 より得た分解液 1000 ㍑を温度 110℃ になるよう調整し、その中に無水マレイン酸を 40 ㍑添加し、約 1 時間反応した後取り出すと、水酸基価 620 pH = 80 粘度 70000 $\text{cp}/25^\circ\text{C}$ の粘稠液体が得られた。このものをガスクロマトグラフィーによりアミンの定量分析を実施した結果、アミンは処理前の約 $\frac{1}{2}$ だけ減少した。この処理液をポリオールの一部として用いて硬質ウレタンフォームを製造し、良好なフォームを得た。フォームの配合及び物性は第 1 表に示した。

〔実施例 2〕

比較例 1 に用いた装置を使い、比較例 1 より得た分解液 1000 ㍑を、温度 130~140℃ になるよう調整し、その中に無水フタル酸を 30 ㍑添加し、約 1 時間反応した後取り出すと、水酸基価 650 pH = 86 粘度 25500 $\text{cp}/25^\circ\text{C}$ の粘稠液体が得られた。このものをガスクロマトグラフィーによりアミンの定量分析を実施した結果、アミンは処理前の約 $\frac{1}{2}$ だけ減少した。この処理液をポリオールの一部として用いて硬質ウレタンフォームを製造し、良好なフォームを得た。フォームの配合及び物性は第 1 表に示した。

〔比較例 3〕

比較例 1 に用いた装置を使い、400 ㍑のアニン、20 ㍑の水酸化ナトリウムを四つ口フラスコに入れ、内容物が 180~190℃ になるよう温度を調整し、この中に 520 ㍑の比較例 1 で使用した硬質ウレタンフォーム片を徐々に添加し、添加終了後約 8 時間反応した後取り出すと、水酸基価 480 pH = 113 粘度 3000 $\text{cp}/25^\circ\text{C}$ の粘稠液体を得た。これが分解液である。この分解液をポリオールの一部として用いて硬質ウレタンフォームを製造した。分解液中の多量のアミンの存在によりセルあれし良好なフォームは得られなかつた。この配合及びフォームの物性は第 1 表に示した。

〔実施例 4〕

特開昭 52-139198(5)

して用いて硬質ウレタンフォームを製造し、良好なフォームを得た。フォームの配合及び物性は第 1 表に示した。

〔比較例 2〕

比較例 1 に用いた装置を使い、800 ㍑のジエタノールアミンを四つ口フラスコに入れ、内容物の温度が 160~170℃ になる様に温度を調整し、この中に 800 ㍑の比較例 1 で使用した硬質ウレタンフォーム片を徐々に添加し、添加終了後約 2 時間熱成した後取り出すと、水酸基価 810 pH = 84 粘度 27000 $\text{cp}/25^\circ\text{C}$ の粘稠液体を得た。これが分解液である。この分解液をポリオールの一部として用いて硬質ウレタンフォームを製造した。分解液中の多量のアミンの存在により良好なフォームは得られなかつた。この配合及びフォームの物性は第 1 表に示した。

〔実施例 5〕

比較例 2 より得た分解液 1000 ㍑を使用し、実施例 1 と同様にし、温度 130℃ になるよう調整し、その中に無水コハク酸を 80 ㍑添加し、1 時間反応させた後取り出すと、水酸基価 670 pH = 88 粘

比較例 5 より得た分解液 1000 ㍑を 150℃ になるよう調整し、この中に無水コハク酸を 50 ㍑添加し、1 時間反応した後取り出すと水酸基価 450 pH = 69 粘度 10000 $\text{cp}/50^\circ\text{C}$ の粘稠液体を得た。このものをガスクロマトグラフィーによるアミンの定量分析を実施した結果、アミンは処理前の約 $\frac{1}{2}$ だけ減少した。この処理液をポリオールの一部として用いて硬質ウレタンフォームを製造し、良好なフォームを得た。フォームの配合及び物性は第 1 表に示した。

〔比較例 4〕

比較例 1 に用いた装置を使い、800 ㍑のトリエタノールアミン、20 ㍑の水酸化ナトリウムを四つ口フラスコに入れ、内容物が 160~170℃ になるよう温度を調整し、この中に 800 ㍑の比較例 1 で使用した硬質ウレタンフォーム片を徐々に添加し、添加終了後 4 時間熱成した後取り出すと、水酸基価 620 pH = 87 粘度 22500 $\text{cp}/55^\circ\text{C}$ の粘稠液体を得た。これが分解液である。この分解液をポリオールの一部として用いて硬質ウレタンフォームを製造した。この配合及びフォームの物性は第 1 表

に示した。

〔実施例5〕

比較例4より得た分解液1000gを130℃になるように調整し、この中に40gの無水コハク酸を添加し、2時間反応した後取り出すと、水酸基価560 pH=8.2 粘度850000^{0.5}℃の粘稠液体を得た。このものをガスクロマトグラフィーによりアミンの定量分析を実施した結果、アミンは処理前の約3/5だけ減少した。この処理液をポリオールの一部として用いて硬質ウレタンフォームを製造し、良好なフォームを得た。フォームの配合及び物性は第1表に示した。

- 20 -

第1表

項目	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4	実施例5
配合									
00460N	80	80	80	80	80	80	80	80	80
分解液 注1)	20			20		20		20	
過塩素酸 注1)		20	20		20		20		20
BH-190 注2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ジブチルアミンジラクトレート	0.45	0.45	0.45	0.2	0.4	0.2	0.2	0.3	0.4
トリクロロモノフルオロメタン	45.7	44	49	50	49	47	47	49	48
組MDI (インデックス105)	129	122	125	131	125	116	115	128	120
発泡時間									
クリームタイム (sec)	12	35	22	3	15	2	5	12	16
ライズタイム	59	100	65	65	63	41	100	45	55
物性									
密度 (g/cc)	31.7	29.3	28.5	収縮	28.4	28.1	26.4	27.1	30.0
圧縮強度 (kg)	0.26	1.66	1.30		1.51	1.55	1.71	1.08	1.43
比圧縮強度 注3)	0.25	1.70	1.38		1.38	1.65	1.91	1.19	1.43
備 考				物性測定不可能		セル遅れ			

注1 各々の比較例、実施例の分解液、処理液の組成はすべて異なる。

注2 東レシリコーン社製 重合剤

注3 比圧縮強度 = $\frac{\text{圧縮強度}}{\text{密度}} \times 30$

記

手続補正書 (自発的)

昭和51年6月10日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示 $f-1-f/07070$
昭和51年5月18日出願の特許願
2. 発明の名称
ポリウレタンフォーム分解液のアミン処理方法
3. 補正をする者
事件との関係 出願人
東京都新宿区大京町22番地の5
(115) 興国化学工業株式会社
代表者 小林 勇
4. 補正命令の日付
自発的
5. 補正の対象
明細書
6. 補正の内容
別紙の通り



- (7) 明細書第10頁第6行
「pH 20~155」とあるを
「pHが20以上で155以下」と訂正する。
- (8) 明細書第10頁第8行
「25~20」とあるを
「25以上で20未満」と訂正する。
- (9) 明細書第10頁第11行
「135以上及び25以下」とあるを
「135を超えるもの及び25未満」と訂正する。
- (10) 明細書第10頁第13行乃至第14行
「反応時に加熱する」とあるを
「反応を進行させる為に必要な」と訂正する。
- (11) 明細書第11頁第1行
「(50℃以下)」とあるを
「(50℃未満)」と訂正する。
- (12) 明細書第12頁第11行乃至第12行
「使用した。ポリヒドロキシ化合物」とあるを
「使用したポリヒドロキシ化合物」と訂正する。
- (13) 明細書第12頁第13行乃至第14行
「関連にならない。」とあるを
「無関係である。」と訂正する。

- (1) 明細書第1頁第10行、第3頁第8行、各々
「エステル交換」とあるを
「エステル交換による分解」と訂正する。
- (2) 明細書第3頁第13行
「使用した」とあるを
「多量のポリオールを含むと同時に使用した」と訂正する。
- (3) 明細書第3頁第17行
「次の如くなる。」の次に
「(Rはポリイソシアネート残基、R'はポリオール残基を示す。)」を加入する。
- (4) 明細書第4頁第8行
「配分解」とあるを
「自己分解」と訂正する。
- (5) 明細書第10頁第1行
「比例関係」とあるを
「相関関係」と訂正する。
- (6) 明細書第10頁第2行
「pH」の次に
「を測定する方法」を加入する。

- (14) 明細書第12頁第14行
「第ニアミン」の次に
「を使用した場合」を加入する。
- (15) 明細書第13頁第17行
「燃焼剤」とあるを
「燃焼剤」と訂正する。
- (16) 明細書第14頁第9行
「ポリオール水酸基価；450」とあるを
「ポリオール、水酸基価；450」と訂正する。
- (17) 明細書第20頁第1表中
「8H-190」とあるを
「8H-195」と訂正する。
- (18) 明細書第20頁第1表中
「ライズタイム」の次に
「(scc)」を加入する。